

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-097626

(43)Date of publication of application : 10.04.1990

(51)Int.Cl.

C22B 11/02

(21)Application number : 63-249037

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 04.10.1988

(72)Inventor : TANAKA MICHIIRO
ISHIWATARI MASA HARU
KIMURA ETSUJI

(54) SEPARATION OF NOBLE-METAL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate noble-metal elements with simplified equipment by adding a reducing agent to an acidic soln. contg. gold and platinum-group elements to deposit gold and Pd, adding a metallic reducing agent to the filtrate to deposit Rh, and separating the Rh from platinum.

CONSTITUTION: The hydrochloric acid-acidified deposit formed in the refining of copper, etc., consisting essentially of silver chloride, and contg. concentrated noble-metal elements such as gold and platinum-group elements is leached by aq. ammonia, the residue is further leached by aqua regia, the leachates are adjusted to \leq pH4, hence silver chloride is deposited and removed, and an acidic soln. contg. gold and platinum-group elements is obtained. A reducing agent (hydroxylammonium chloride, etc.) is added to the soln. to deposit and separate gold and Pd, a metallic reducing agent (Zn sheet, etc.) is added to the filtrate to reduce and deposit Rh, and the Rh is separated from platinum in the filtrate. By this method, noble-metal elements are efficiently separated from the deposit.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-97626

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月10日

C 22 B 11/02

7619-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 貴金属元素の分離方法

⑮ 特 願 昭63-249037

⑯ 出 願 昭63(1988)10月4日

⑰ 発 明 者 田 中 道 広 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑰ 発 明 者 石 渡 正 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑰ 発 明 者 木 村 悦 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑰ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

貴金属元素の分離方法

2. 特許請求の範囲

1. 金及び／または白金族元素を含む酸性溶液に還元剤を添加して金およびパラジウムを析出させて分離し、該濾液に金属還元剤を添加してロジウムを析出させ、該濾液中の白金と分離する貴金属元素の分離方法。
2. 金、パラジウムを析出させる還元剤が、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸、または亜硫酸塩の中から選ばれた化合物である第1請求項の方法。
3. ロジウム、パラジウムおよび金を含む塩酸酸性溶液に塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸または亜硫酸塩を添加してパラジウムおよび金を還元析出させ、ロジウムと分離する貴金属元素の分離方法。
4. 第1請求項の方法において、上記酸性溶液が、塩化銀を主体とし金及び／又は白金族元素が含有される塩酸酸性濾物をアンモニア水で浸出し、又

は、該塩酸酸性濾物をアンモニア水で浸出した後に浸出液を更に王水で浸出し、これらの浸出液のpHを4以下に調整して塩化銀を沈澱除去した酸性濾液である貴金属元素の分離方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は銅、鉛、ニッケル精練等で生じる濾物から金、白金族元素、銀等を分離し、ロジウムを回収するための分離方法に関する。

〔従来技術と問題点〕

一般に、銅、鉛、ニッケル鉱石には微量の金、銀や白金族元素が含有されており、これら目的金属の精練の過程で上記貴金属元素が濾物中に濃縮する。従来、この濾物から貴金属を分離回収する試みがなされており、なかでも、ロジウム(Rh)は産出量の少ない元素であり、上記濾物からの効率良い回収が望まれている。上記濾物から貴金属元素を分離する方法として従来幾つかの方法が知られている。その一例は、濾物を水洗後、FeSO₄によりAuを還元して分離し、Pdをジクロロジアミンパラジウムとして沈澱分離する。但し、この方法においては濾物の主成分である塩化銀からのAu、Pd、Rhの分離が不十分であり、回収効率が低く、且つAu、Pd、Rhどうしの分離も煩雑である。

してロジウムを析出させ、該濾液中の白金と分離する貴金属元素の分離方法が提供される。

また、その好適な態様として、(a) 金、パラジウムを析出させる還元剤が、塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸、または亜硫酸塩の中から選ばれた化合物である方法、(b) 上記酸性溶液が、塩化銀を主体とし金及び／又は白金族元素が含有される塩酸性濾物をアンモニア水で浸出し、又は、該塩酸性濾物をアンモニア水で浸出した後に浸出液を更に王水で浸出し、これらの浸出液のpHを4以下に調整して塩化銀を沈澱除去した酸性濾液である方法が提供される。

更に本発明によれば、ロジウム、パラジウムおよび金を含む塩酸性溶液に塩酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸または亜硫酸塩を添加してパラジウムおよび金を還元析出させ、ロジウムと分離する方法が提供される。

本発明においてRhとPt、PdおよびAuを含む酸性溶液は、Cu、Pd等の製錬工程で生ずる前記白金族、Auおよび銀(Ag)を含む濾物をアンモニア水で浸出

また他の例として、有機溶媒を用いて貴金属元素を上記濾物から抽出する方法が試みられているが、未だ充分な結果を得ていない。

〔問題解決の知見〕

本発明者は、上記濾物から貴金属元素を効率良く分離する方法を検討し、上記濾物を先ず、アンモニア水で浸出し、好ましくは更に王水を浸出し、次いで此れ等の浸出液を酸性に調整することによりAg、Rh、Pdを効率良く分離回収できることを見出した。

更に、該酸性濾液中のAu、PdとRhの分離を試み、該酸性濾液に塩酸ヒドロキシルアミン等の還元剤を添加すればAuとPdを同時に析出分離でき、次いで、該濾液を亜鉛等で金属還元すれば、ロジウムが析出し、該濾液中の白金と効果的に分離できる知見を得た。

〔発明の構成〕

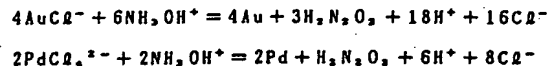
本発明によれば、金及び／または白金族元素を含む酸性溶液に還元剤を添加して金とパラジウムを析出させて分離し、該濾液に金属還元剤を添加

した浸出液と、そのときの浸出液を王水で浸出した浸出液とを混合した後硫酸を加えてAgを除去した酸性溶液である。

この酸性溶液中に含まれるRhをそれ以外の金属と還元によって分離する場合、各金属の電位が一つの指標となる。即ちその標準電極電位がRhとその他の金属の間にある化合物を濾液に加えることにより当該化合物より電位の高い金属は還元されて析出沈澱する。各貴金属元素の電位を第1図に示す。図示するように約0.5Vの電位を有する還元剤を用いればRhを溶存したままAu、Pdを析出分離できる。該還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン、または亜硫酸塩が好適に用いられる。塩酸ヒドロキシルアミン(NH₂OHCl)の標準電極電位は

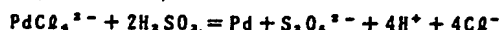
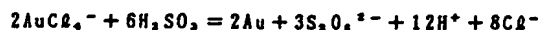
$$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{NH}_2\text{OH}^+, E^\circ = 0.496\text{V}$$

であり、酸性溶液中に塩化物錯体として溶存するAu、Pdは次のように還元される。



また、亜硫酸の標準電極電位は

$S_2O_8^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2SO_4$, $E^0 = 0.57V$ であり
酸性溶液中で塩化物錯体として存在するAu, Pdは
次式のように還元される



塩酸ヒドロキシルアミンを用いた処理効果を表
1に示す。塩酸ヒドロキシルアミンの添加量は表
1に示されるように、約9当量るとき、ほぼ全量
のAu, Pdを析出分離できる。添加処理温度は50～
70℃、処理時間はおよそ4時間である。このよう
に塩酸ヒドロキシルアミン等による還元処理でAu
とPdは時々完全に酸性溶液から析出沈殿させ分離
することができる。第1図によれば、この工程に
おいてPtも同時に除去できるはずであるが、Ptは
ほとんど還元されない。これは、 NH_4^+ イオンまた
は Cl^- イオンが存在する系においてはPtの還元反
応速度が著しく遅いことが報告されており、この
影響があるものと思われる。

あるが、実際には第3図に示すようにPtは殆んど
還元析出しない。これは前工程で使用した塩酸ヒ
ドロキシルアミンの Cl^- イオンの存在が影響する
ものと思われる。

Zn還元により析出したRh沈殿物を回収し、精製
してRhを回収する。精製工程の一例を示すと、Pt
を含む溶液と分離されたRh沈殿物を王水に溶解し、
常法により脱硝操作をした後Rh含有液に亜硝酸ナ
トリウム($NaNO_2$)を加え煮沸して、液中の $RhCl_2^{2-}$
を亜硝酸ロジウムナトリウム($Na_2Rh(NO_2)_4$)とす
る。反応後pH 7付近に調整し、不純物として混入
してくるCu等を水酸化物として除去する。引き続
き、上記Rh含有濾液に塩化アンモニウムを加えて
亜硝酸ロジウムアンモニウム($(NH_4)_2Rh(NO_2)_4$)の
沈殿を得。常法により水素で還元してRhスポンジ
とする。

以上説明した処理方法の概略を第4図に示す。
(発明の効果)

本発明の分離方法は従来の選択沈殿法や溶媒抽
出法に比べて分離のための設備が簡略化される。

表 1

	NH ₂ OHHCs 添加量 (当量)	液中濃度 (mg/l)			
		Rh	Au	Pt	Pd
還元元液	0	319	407	110	1115
還元後液	4.5	319	3	107	ND
	9	319	1	107	ND

(注) 処理温度 60℃: 処理時間 4時間

NH₂OHHCsの当量はAuとPdに対する当量の合計量

Au, Pd, を析出させて分離した後の濾液にZn等
の金属還元剤を添加しRhを還元して析出させる。
Rhの還元はZn板を用いるのが好ましい。Zn末でも
還元されるが、一部未反応のZn末が析出してくる
Rhと混合されるため、RhとZnの分離が必要となり
好ましくない。Au, Pdの沈殿を分離除去した濾液
にZn板を挿入すると、Zn板表面にRhがゲル状に析
出し沈殿する。←~~分離要~~→Zn還元処理効果を第2
図に示す。図示するように液温80℃、濾液pH=
0.98、1.45、還元4時間の処理例においては液中
のRh濃度が300mg/lから約25mg/l以下に大幅に減
少しており、大部分のRhが析出される。尚、第1
図によれば、Au, Pdと同時にPtも析出するはずで

また、Au, Pdを同時にRhと分離することができる
等分離操作が簡単であり、且つ分離効果が良い。

【実施例】

実施例1

Rh 230mg/l, Au 407mg/l, Pd 11.15mg/lを含む
塩酸性溶液 500mlに還元剤として塩酸ヒドロキ
シルアミン、亜硫酸ソーダを夫々粉末のままAu+
Pd含有量の9当量を添加し、60℃で4時間反応を
行なわせた。還元剤添加前後の液中の各金属の濃
度を表2に示す。AuおよびPdは1mg/l以下に還元
除去されるがRhは還元されず原液濃度のままにと
どまる。

表 2

還 元 剤	濃 度 (mg/l)			還元剤添加量 (g)
	Rh	Pd	Au	
(処理原液)	294	1115	407	
塩酸ヒドロキシルアミン	291	<1	<1	4.2
亜硫酸ソーダ	289	<1	<1	15.3

実施例2

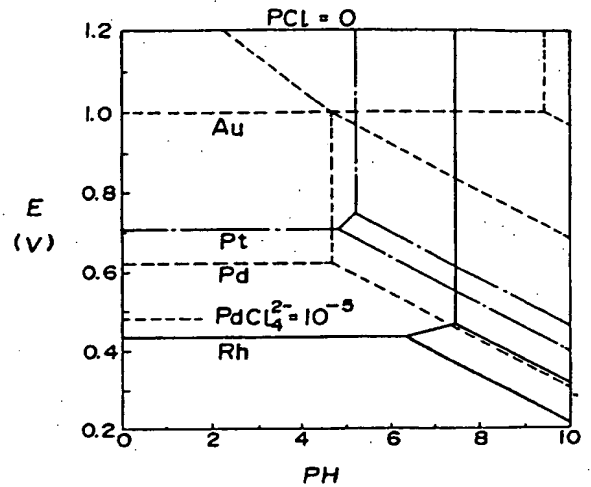
Rh 230mg/l, Au 8mg/l, Pd 780mg/lを含むpH

第 1 図

1.5の溶液2gに塩酸ヒドロキシルアミンを粉末のままAu+Pdの3当量添加し60℃で反応させ時間の経過に随って濃度を追跡した結果を添付の図5に示す。Pdは2時間後には分析限界以下に、Auは3時間後には2ppm以下に低下した。

4. 図面の簡単な説明

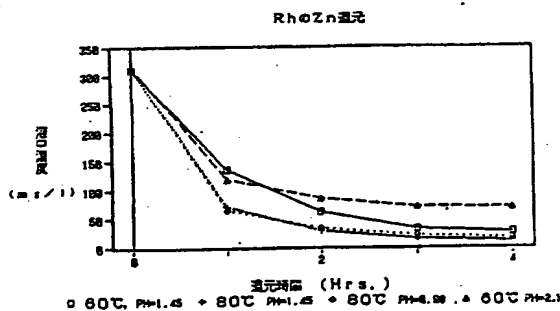
第1図は各貴金属元素の電位-pH図である。第2図はRhのZn還元におけるRhの液中濃度の時間的変化を示すグラフ、第3図はZn還元におけるRhとPtの液中濃度の時間的変化を示すグラフ、第4図は本発明による貴金属元素分離方法の一例を示すフローシートである。第5図は実施例2の塩酸ヒドロキシルアミン還元時の各金属の濃度変化を示すグラフである。



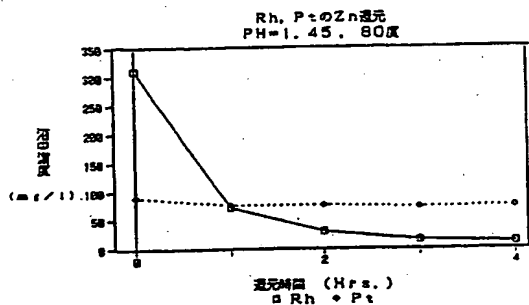
特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 井理士 松井 政 広 (外1名)

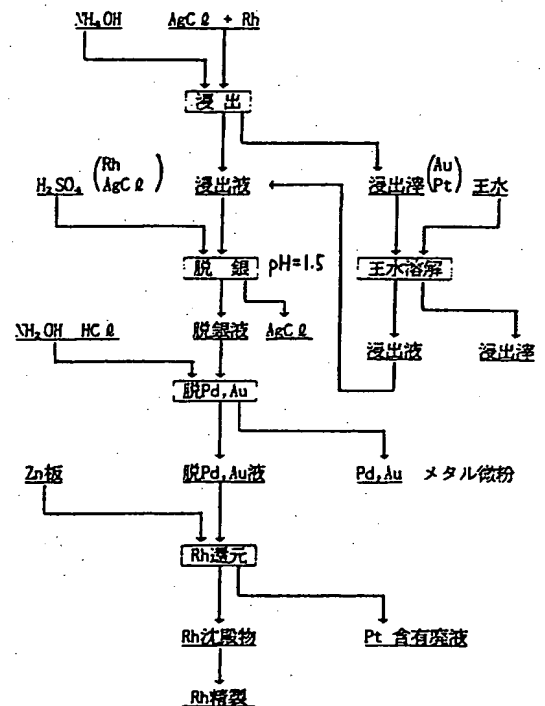
第 2 図



第 3 図



第4図



第 5 圖

